

海洋沉积物中碳的来源、迁移和转化*

李学刚^{1,2} 宋金明¹

(1 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

人类活动每年向大气排放的 CO₂ 约为 65 亿 t, 其中留在大气中的约占 50%, 大洋吸收约 16 亿~20 亿 t, 陆地生态系统大约吸收 0.7 亿~1.4 亿 t (Bates, 2001; Battle *et al.*, 2000), 还有大约 13 亿 t 找不到去处, 称为大气 CO₂ 丢失项, 而陆架边缘海有可能是这丢失项的去处。近海沉积物是大气二氧化碳的接受者, 同时当条件合适时沉积物中的碳又可被释放重新进入水体乃至大气中, 是碳循环中的重要源与汇, 因此海洋沉积物在碳循环中的作用是全球碳循环的一个关键环节。虽然近十年来这方面的研究已经引起众多学者的关注, 对沉积物中的碳循环进行了较大量的研究, 取得了一系列成果, 但海洋沉积物在碳循环中的作用和过程至今并未查清, 具体体现在海洋沉积物在海洋碳循环中起什么作用? 起多大作用? 在哪些方面影响和控制海洋碳循环? 这些均需要科学家们长期的艰苦努力, 以便在更深入、更系统和更高层次上研究解决困扰当今人类的涉及碳循环这一重大环境科学问题。

海洋沉积物为海洋环境中的一个主要研究对象, 其中的碳与水体-生物体以及大气、入海河流等进行着不间断的交换, 大气中的气体碳经过复杂的海洋生物地球化学过程转化为水体中的溶解碳, 再变为颗粒碳, 经沉降最终形成沉积物, 在适宜的条件下上述的反过程同样会发生。因此, 研究海洋沉积物中的碳在其循环中的作用是非常困难的。碳是最主要的生源要素, 更是生命活动能流、物流中最重要元素, 几乎所有的生物地球化学循环过程都与它有关, 因而有关碳循环的研究是目前全球变化研究的热点。许多国际研究计划均以此为核心研究内容。如国际地圈与生物圈计划(IGBP)中的全球海洋通量联合研究(JGOFS)、全球生态系统动力学(GLOBEC)以及上层海洋与低层大气研究计划(SOLAS)等(唐启升, 2001; 宋金明, 2000a)。碳循环研究以 JGOFS 计划 2001 年基本结束为标志, 通过近十几年的研究, 取得了丰硕的成果, 系统了解了海洋碳循环的过程以及界面碳通量, 对全球碳循环也有了一个初步的了解。为进一步深入开展这方面的研究,

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 4589 号。中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-01-08); 中国科学院“百人计划”及国家杰出青年科学基金(No.49925614)资助

通信作者: 宋金明, 研究员, 博士生导师, 现从事海洋生物地球化学和应用海洋化学研究工作

E-mail:jmsong@ms.qdio.ac.cn

收稿日期: 2003 年 5 月 14 日

作者从海洋沉积物中碳的形态与来源、海水及颗粒物中碳与沉积物碳的关系、表层沉积物再悬浮对碳循环的影响以及沉积物中碳的早期成岩作用等几个方面阐述了海洋沉积物中碳循环目前的研究进展。

一、沉积物中碳的形态与来源

1. 沉积物中碳的形态

沉积物中的碳分为有机碳和无机碳。有机碳主要存在于有机质中,而有机质主要由腐殖质、类脂化合物、糖类化合物等各类复杂的有机化合物或生物物质组成,其化学式可以简化表示为 $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$;无机碳的主要成分为碳酸盐。Helmke 等(2001)研究了北大西洋沉积物中碳酸盐的组成,认为其主要是由温暖期沉淀的生物成因的碳酸盐和寒冷期冰川带来的陆源碎屑混合沉积而成,碳酸盐主要由球石粒和有孔虫组成。Bhushan 等(2001)研究了 Arabian 海碳的来源,认为到达海底的初级生产力产物主要碳的形式是有机碳(OC)和无机碳(主要是 CaCO_3)。

对碳形态的研究目前大多集中于碳的空间分布,沉积物中有机碳和无机碳的含量在不同海区变化很大。Babu 等(1999)研究了印度西海岸表层沉积物中碳的分布,有机碳含量在 0.08%~5.15%之间,无机碳含量在 0.51%~11.11%之间。Hulth 等(1996)调查了北冰洋沉积物及其间隙水中碳的分布,沉积物中有机碳的浓度为 1.3%~2.8%(平均 1.9%),最高浓度出现在较浅的站位,较低的浓度分布于较深的站位。Palanques 等(2002)研究发现极地海洋中底部沉积物中有机碳含量在 0.28%~1.38%之间,平均为 0.42%,碳酸钙含量在 0%~0.86%之间,平均值为 0.51%。有机碳含量在表层沉积物中变化很小,而 CaCO_3 向下逐渐减少,直至为 0,表现为 CaCO_3 在深层沉积物中不断溶解,说明碳酸盐贝壳被埋藏后发生溶解。Isla 等(2002)研究了高生产力海域碳的埋藏,发现在 Gerlanche 海峡沉积物中有机碳(OC)占总碳(TC)的 90%以上,在表层沉积物中 OC 含量一般在 0.72%~1.61%之间,在 0~12cm 层 OC 含量随深度而减少;表层沉积物中 CaCO_3 含量变化较大,一般在 0.003%~0.7%之间,最浅的站位 CaCO_3 含量最高。Thamban 等(1997)研究了 Arabian 海东部边缘沉积物中的 OC、无机碳(碳酸盐)。有机碳含量较高,在 0.94%~8.7%之间; CaCO_3 含量变化较大,在 7.1%~67.6%之间。在该区 OC 含量与 CaCO_3 呈正相关关系,与地形高度呈负相关。有机碳的分布主要受初级生产力、氧化条件、沉积物再悬浮、沉积物的结构等因素控制,在不同地区这些因素的影响大小不同,他们认为在 Gerlanche 海峡沉积物中有机碳的分布主要受初级生产力、沉积物结构和沉积物再悬浮控制,而受氧化条件影响较小。

杨作升等(2002)对东海陆架沉积物碳酸盐的研究表明,碳酸盐在不同粒级中的含量差别明显。东海表层沉积物样品粗粒级(大于 0.045mm)中碳酸盐含量高,细粒级(小于 0.045mm)中等;黄河沉积物细粒级中碳酸盐含量高,粗粒级中低,细粒级中碳酸盐含量约为粗粒级中的 3 倍,长江沉积物粗、细粒级中碳酸盐含量近于相同。沉积到海底的无机碳主要是霏石和方解石两种生物成因的、具有不同溶解度的矿物(杨作升等,

2002)。宋金明(1997)对东海沉积物的研究认为有机碳含量主要受控于粒度大小、适合细颗粒沉积的沉积动力环境以及低 Eh 值的海底物理化学条件;袁华茂等(2003)研究了渤海沉积物中的有机碳,认为有机碳的分布主要受氧化还原环境的影响。郭志刚等(1999)通过对东海沉积物的研究认为无机碳的分布受不同物源影响明显,同时受沉积动力环境控制。

比较而言近海陆架沉积物中的碳含量高于大洋沉积物,无机碳大多表现为在浅水沉积物中含量高,大洋深水沉积物中有机碳在总碳中所占的比例较大,显然碳的分布受物源控制明显,同时受水动力条件和其他物化条件影响。

2. 沉积物中碳的来源

关于海洋沉积物中碳的来源一直是人们关注的重点。早在 20 世纪 60 年代, Park 等(1960)和 Eckelmann 等(1962)人就发现有机质中的碳稳定同位素 ^{13}C 的含量与其来源有关,尤其是陆源和海源的 $\delta^{13}C$ 值差别很明显。Park 计算出产生于海洋的有机碳 $\delta^{13}C$ 的统计值为 $-20‰$,来自陆地的有机碳的 $\delta^{13}C$ 的统计值为 $-27‰$ 。

近年来对碳的来源研究更趋广泛,Bhushan 等(2001)详细研究了 Arabian 海碳的来源,认为主要有三个来源:①海洋自生。初级生产力产物通过水层后的沉降是 Arabian 海的主要物质来源。②陆源输入。主要为自然产物和人为活动,可能与沿印度西海岸有许多大城市和小城镇有关,一些陆源物质(大部分是人造的)可以到达 Arabian 海,最主要的有机质输入是垃圾, $CaCO_3$ 的主要来源可能不是人为的,而是自然过程如碳酸岩风化、再悬浮、再沉淀所形成,沿岸地区第四纪和第三纪碳酸岩是其重要证据。此外,更新世、全新世水下台地及陆架边缘堡礁系统都可能提供 $CaCO_3$,在沿岸流的影响下这些物质可以发生再悬浮再沉淀。③风的传输。在东北季风的影响下, Saurashtra 地区的物质可被搬运到 Arabian 海。Bhushan 等(2001)认为沉积物中有机质的来源可以通过测定 C/N 值和 $\delta^{13}C$ 来确定,虽然单纯根据 C/N 值还不能完全将海生和陆源物质分开,但可以判定 Arabian 海有机碳以海洋自生为主。在 Arabian 海陆生碳酸盐大部分来自于沿岸地区,较为古老,可以通过两种方式来确定 $CaCO_3$ 的来源,一种是通过测年,另一种是测量埋藏效率[$BE(\text{埋藏效率})=(\text{埋葬通量} / \text{初级生产力}) \times 100$],一般情况下 BE 应小于 100%,如果大于 100%,则肯定是陆源输入或再悬浮造成。宋金明(2000b)研究发现,海洋水体中的碳通过沉降到达沉积物-海水界面进入沉积物也是碳的重要来源之一。另外,还有一部分碳来自地壳深部,主要是通过火山喷发和海底热液活动带入沉积物。

Schlunz 等(2000)根据前人资料,重新估算了全球河流输入到海洋的 OC 为 $430 \times 10^{12} g/a$,其中约有 10%进入沉积物被埋藏,大约有 $43 \times 10^{12} g/a$ 。通过风输送到海洋的有机碳很难估算,因为风是变幻不定的。根据 Romankevish 估算,由风输送到海洋的碳通量为 $320 \times 10^{12} g/a$ 。虽然这些数据存在一定的误差,但也说明它们对海洋中碳的贡献是很重要的。

Hulth 等(1996)研究了北冰洋沉积物中的 C/N 值,沉积物中的 C/N 值小于 8 或大于 10。在一些站位 C/N 值较大且有机碳含量较高,表明沉积物中的有机碳主要是陆源的,而不是海洋自生的。Alfred 等(1999)研究了 Lawrence 湾和 Labrador 海沉积物中的 OC

及其同位素。这两个地区的碳稳定同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-21.9 \pm 0.1\text{‰}$, 表明有较少的陆源物质输入到该区。Naidu 等(2000)测定了高纬度地区美、亚大陆及其周围大河 465 个沉积物样品中的 $\delta^{13}\text{C}$, 发现 $\delta^{13}\text{C}$ 有向海增加的趋势, 在白令海西部, $\delta^{13}\text{C}$ 由小于 -26.5‰ 增至 -23‰ , 这是由于离海越近沉积物得到越多的海洋有机碳。根据 $\delta^{13}\text{C}$ 值、OC/N 和 $\delta^{15}\text{N}$, Naidu 等(2000)认为该区沉积物中总有机碳主要来源于海洋水生浮游植物和由泰加森林被子植物组成的陆生植物。

Mueller 等(2000)研究了 Laptev 海表层沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值从河口附近的 -26.6‰ 到大陆架上的 -22.8‰ , 表现为从河口到大陆架重同位素增加的趋势, 河流颗粒物中 OC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -27.1‰ , 表明陆源物质在河口附近为主要有机质来源, 但越向大洋, 陆源物质越少, 海洋自生物质越来越多。Wu 等(1999)认为可以根据有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值来判断其大致的来源, 即有多少有机碳来自陆地, 有多少来自海洋, 并总结出经验公式

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{沉积物}} = W_{\text{陆源}} \delta^{13}\text{C}_{\text{陆源}} + W_{\text{海生}} \delta^{13}\text{C}_{\text{海生}}$$
$$W_{\text{陆源}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{沉积物}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{海生}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{陆源}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{海生}})$$

式中: $\delta^{13}\text{C}_{\text{沉积物}}$ 为沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值; $\delta^{13}\text{C}_{\text{陆源}}$ 为 -27‰ ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{海生}}$ 为 -20‰ ; $W_{\text{陆源}}$ 为沉积物中陆源有机碳的比例; $W_{\text{海生}}$ 为沉积物中海洋自生的有机碳的比例。根据 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 沉积物中的有机碳绝大部分来源于海洋。

Bayhan 等(2001)研究了爱琴海地区的表层沉积物, 他们通过显微镜观察表明砂和砾石中既有生物成因的也有陆源的物质, 在爱琴海地区中生物成因的物质占 80%, 生物成因的物质来自于多种海洋生物。

对于应用 $\delta^{13}\text{C}$ 判断沉积物中碳的来源的可靠性, 也有一些学者提出了质疑。Cloern 等(2002)测定了 San Francisco 湾河口生态系统中陆生植物、悬浮物、沼泽植物、硅藻中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$, 发现它们的同位素组成变化很大, $\delta^{13}\text{C}$ 在 -32‰ ~ -12.4‰ 之间, $\delta^{15}\text{N}$ 在 -3.4‰ ~ 17.4‰ 之间, 并且同一植物在不同生长时期, 其同位素组成不同, 而颗粒有机碳并不是最近的产物和当地土壤的简单混合, 用 C、N 稳定同位素不能确定有机质的主要来源, 在复杂的生态系统中要确定有机碳来源必须结合其他资料, 如有机质和生物群的多种同位素、类脂化合物、氨基酸、木质素等。

综上所述, 一般情况下沉积物中碳主要来源于河流输入、海洋自生和大气的输入。在不同地区, 不同来源的碳所占的比例不同, 可以根据 $\delta^{13}\text{C}$ 、C/N 值和其他物理化学参数来确定其来源。有关碳分布的控制因素(尤其是碳的分布与初级生产力的关系)研究和寻找能确定碳来源的灵敏准确指示物, 以及碳分布与气候变异的关系等是今后科学家们重点研究的方向。

二、海水及颗粒物中的碳与沉积物碳的关系

水体中的碳有溶解态碳和颗粒态碳, 海水中的碳大部分是以溶解态碳存在的。海水中溶解态碳包括溶解无机碳(CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})和溶解有机碳; 颗粒态碳包括颗粒有机碳和颗粒无机碳。洪华生等(1991)研究了台湾海峡南部海区的碳, 计算了海水、悬浮

颗粒物和沉积物中的有机碳和无机碳的含量,认为海水中溶解无机碳和溶解有机碳均占绝大部分。实际上,这种估算远远低估了沉积物碳库中的碳,就总储量而言,沉积物中的碳远大于海水中的总碳。

海洋碳循环中碳从海水中析出主要通过两种方式,一种是浮游植物通过光合作用把无机碳转换成有机碳,另一种是生物造礁作用,无机碳以碳酸钙的形式析出。碳由海水向沉积物的垂直转移是通过生物泵、碳酸盐泵和溶解度泵来进行,其中生物泵至关重要。

Yoshimizu 等(2001)认为海水中的颗粒物在滞留期,表层水的垂直混合允许有机颗粒保持悬浮状态,如果温跃层上方的温水层滞留时间延长,有机碳的降解就会增加,从而使沉积通量减少。沉积通量也受浮游植物和初级生产力影响。因为沉积速度随颗粒的增大而增大,大颗粒的浮游植物将加快沉积速度,有的研究表明沉积物通量随初级生产力增加而增加,但 Yoshimizu 等(2001)却认为沉积通量受初级生产力影响不大,与浮游动物关系密切,浮游动物通过消化使 OC 颗粒增大或减少,从而使沉积通量增大或减少,在碧瓦湖浮游动物是使沉积通量减少的根本原因。Palanques 等(2002)的研究认为极地海洋中叶绿素 a 的含量在整个夏天均比较稳定[$0.3\sim 0.5\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]。叶绿素 a 含量与有机碳含量关系不明显,但叶绿素 a 含量高的时期,颗粒物中的有机碳含量也高。Babu 等(1999)研究了印度西海岸表层沉积物中碳的分布,其中有机碳含量和上覆水体的初级生产力关系密切,高有机碳含量对应于较高的初级生产力,较低的有机碳含量对应于较低的初级生产力。西班牙的 FRUELA 计划研究表明较高的碳通量与较高的叶绿素 a 一致,较低的叶绿素 a 与较低的通量一致。

对东海陆架北部泥质区悬浮体的絮凝沉积作用研究表明,海洋中存在许多浮游生物的遗体 and 海洋生物产生的黏液类的分泌物、黏膜和软组织等,它们将与之接触的矿物碎屑、生物骨屑等黏结吸附在一起,一些大的有机质膜还可将碎屑颗粒“捕集”起来形成大的絮凝体,粪团也可在其表面吸附细小的碎屑物质,可以将不易沉降的细小颗粒和生物骨屑黏结、吸附或捕集在一起形成絮凝体,连同有机质一起沉至海底。海洋浮游生物(尤其是浮游植物)是有机质的主要来源(雷坤等, 2001)。作者认为沉积物中碳的最终来源之一仍是海洋初级生产力。浮游植物通过光合作用等物理化学过程将水中的无机碳转化成有机碳,而水中的有机碳经浮游动物的生命过程和其他物理化学过程形成颗粒物,并最终沉到海底,但颗粒物在沉降过程中受细菌等的作用大部分又返回水体,参加再循环。

Isla 等(2002)研究发现大部分沉到海底的颗粒有机质是在它上面的真光层形成的,残留有机碳(ROC)在 71%~83%之间,所以到达海底的 POC 约有 1/3~1/5 参加再循环。ROC 的含量与其他参数无明显的关系,它可能是由多种过程控制的而不是仅由一种过程控制。埋藏到沉积物中的 OC 约占真光层中初级生产力的 1%~2%,在 Gerlache 海峡西部埋藏到沉积物中的 OC 约占初级生产力的 2%~5%,在东部约占 3%~6%,所以沉积物中 OC 含量能反映真光层中初级生产力的空间变化,海峡东部有较多的 OC 被生产,沉降、埋藏是受地形水动力条件和生物控制。Bransfield 海峡约有 9%的初级生产力被埋藏,在 Ross 海峡约有 4.9%被埋藏。Isla 等(2001)还发现极地海洋中的颗粒物通量表现出很明显的季节变化,主要与海水的运动、生命有机体、冰川融化事件有关,其最大通量

多发生在极地冰层断裂融化、海面无冰的春夏时期。在南极浅海湾, 颗粒物主要通过沉积物捕集器来收集, 其中有机碳含量范围为 0.3%~0.8%, 平均为 0.52%; OC 通量为 125~315mg/(m²·d), 平均为 206mg/(m²·d); 无机碳含量 0~0.15%, 平均为 0.09%; 无机碳通量为 0~54mg/(m²·d), 平均为 31mg/(m²·d)。

西班牙的 FRUELA 计划(Anadon *et al.*, 2002)调查了 Bransfield、Gerlache 及 Belligshausen 海的碳通量, 包括真光层中颗粒碳的输出、深水中 PC 的垂直通量和沉积物中碳的积累。11~1 月, 在 Bransfield 和 Gerlache 海峡, CO₂ 通量不断增加, 而 Belligshausen 海却减少, 可能是由于浮游植物急剧减少。海洋中颗粒物的含量具有明显的季节变化, 在生物繁荣的季节颗粒物含量则高, 在 Bransfield 海峡, 500 m 处碳通量为 0.98mg/(m²·d), 1 000 m 处为 51.03 mg/(m²·d), 埋藏通量为 14.52mg/(m²·d)。到达深水并积累到沉积物中的碳比真光层中输出的碳低 2~3 个数量级, 这些消失的碳被生物重新利用参加了再循环。Palanques 等(2002)在西班牙的 FRUELA 计划中研究了 Bransfield 海峡西部向下运移颗粒通量的年际变化, 他们测定了中层水和底层水(接近沉积物表面)中颗粒物的通量, 并计算出了碳通量。中层水中最大总颗粒通量出现在春季, 为 112mg/(m²·d), 底层水中最大值出现在冬季, 为 5321mg/(m²·d); 中层水的最小值出现在冬季, 为 0.08mg/(m²·d), 底层水的最小值也出现在冬季, 为 1 178mg/(m²·d)。底层水的物质通量总在同一数量级上, 而中层水年通量的 95%形成于 60d 之内。在研究区内颗粒物中的碳绝大部分为有机碳(约占总碳的 90%~99%), 中层水 OC 的通量在 0.01mg/(m²·d)(初冬)~9.8mg/(m²·d)(晚春)之间, 底层水中 OC 通量在 26.7mg/(m²·d)(夏末)~73.5mg/(m²·d)(冬末)之间。颗粒物中的碳酸盐含量在 0.2%~4.1%之间。在海峡西部中等深度区年总物质通量很低(约 4.11g/m²), 这些物质的绝大部分是在夏季不到 60d 的时间内沉积下来的, 这可能与浮游生物的繁荣有关, 垂直向下输出的碳主要为粪便颗粒, 中等深度区在冬季的物质通量很小。底部总物质通量比中层高约 3 个数量级, 物质通量在全年均很高。在中等深度和底层中, 年碳通量约占年初级生产力的 0.35%和 18%。底层通量包括底栖生物和岩石成因的颗粒物再悬浮。

所有这些研究都表明海水中颗粒物呈明显的季节性变化, 大部分有机碳颗粒是在真光层中形成的, 颗粒物在向下运移过程中不断降解, 大部分碳又转移到水体参与再循环。上层颗粒物通量高于中层, 而底层的颗粒物因沉积物再悬浮而通量最大。

颗粒无机碳(PIC)从水体向海底沉积物的转移并保存取决于水体中含碳颗粒物的垂直通量和海底的水动力条件。如东海 PIC 主要来源于陆源碳酸盐矿物、现代生物碎屑(包括浮游和底栖生物)、低海平面时近岸形成生物残骸的再搬运沉积, 以及海洋环境中生成的无机碳酸盐。如自生方解石、钙质生物骨屑(主要由颗石藻类和有孔虫的微颗粒组成), 这些颗粒在潮流和风暴的去泥作用下即使沉积下来也将被转入水体而搬运走。所以, 虽然水体中有高的 PIC 垂直通量, 但长期保存在沉积物中的 PIC 较少。

颗粒有机物(POC)从水体向海底沉积物转移并保存必须具备几个条件: ①水体中有充足的 POC 向海底转移; ②有一定的沉积速率; ③适合于细颗粒沉积的弱水动力环境; ④相对还原的海底环境。到达海底的碳与海水深度有关, 进入沉积物的碳最多的地方在相对较浅的大陆边缘附近。有两种原因形成这种情况: ①到达海底的碳有相当大的部分

来自陆源物质和初级生产力产物,它们都是在较浅的近岸区比较深的大洋中多;②在较浅的区域中到达海底需要较短的时间,也就有较少的部分在传送过程中被分解。另外,浅水区的沉积速率一般较大。所以,沉积物在较浅海区的沉积速率和埋藏速度比整个大洋海底要快。

作者认为在今后的研究中应重视颗粒物的形成与浮游生物的关系、颗粒物中碳的再循环以及颗粒物运移与沉积物保存的物化条件等。

表层沉积物在其与海水的界面间发生的变化引人注目。分子扩散是沉积物水界面附近溶解物质运输的主要方式,在一些地区生物扩散也起着主要作用。加拿大 CJOFS 计划(Mucci *et al.*, 2000) 研究认为,初级生产力中产物的 10% 被垂直输送到沉积物,大约有 4%~5% 随沉积物被埋藏,有 6% 在沉积物-水界面及其下发生矿化,并以无机碳的形式返回到水体中。Song 等(2002)研究发现在渤海南部海域表层沉积物中 OC 的分解速率常数为 $4.789 \times 10^{-3}/a$, 且 C、N、P、Si 等四种生源要素的分解速率常数 $N > P > C > Si$ 。由于早期成岩过程中有大量氮与沉积物组分以不同方式结合保留在其中,导致其 C/N 比远小于 OC/ON, OC/ON 值随深度增加而减小则是由于沉积物 ON 中含有大量非活性组分及黏土矿物对 ON 的吸附导致了 ON 的富集,显然沉积物中碳的早期成岩过程还受到 N、P 及 Si 等生源要素的影响。通过沉积物-海水界面碳可向水体扩散,其量在陆架边缘海可占水体中总碳循环量的 20%~40% (宋金明, 2003)。底栖生物对界面间物质的交换起着不可忽视的作用。韩洁等(2001)研究了菲律宾蛤仔对潮间带水层-沉积物界面颗粒通量的影响,发现菲律宾蛤仔的滤食作用能够很快地将浑浊的海水变得清澈,生物沉降的颗粒悬浮物只有一部分用作动物的新陈代谢、生长和繁殖,而大部分又以粪便或溶解性营养盐的形式排泄或分泌出来,而这些物质经再悬浮进入水体,滤食性双壳类在水-沉积物间物质通量过程中起着巨大的作用。

表层沉积物由于受生物扰动、风浪搅动和水流搅动会引起再悬浮,显然再悬浮对沉积物中的碳转移到水体具有重要作用,但对其研究较少。薛健宏等(2000)研究了台风对 POC 的影响,在台风风场作用下,浅海海区的海水受到强烈的搅动,大大增强了水体的垂直涡动混合,促进了底层 POC 的再悬浮,对表层水 POC 值的增大有重要贡献。Poremba 等(1999)研究了德国 Wadden 海潮流对浮游生物初级生产力和微生物产物的影响,认为沉积物再悬浮能将底层的细菌带入水体,从而引起细菌的波动。海洋沉积物再悬浮对碳沉降的影响可用数学模式扣除,在东海的表层水沉降的颗粒物中沉积物再悬浮的比例达 32.9%~40.1%,而在底层达到了 96.0%~98.7% (宋金明, 2003)。

沉积物再悬浮对碳循环的影响肯定是多方面的。一方面因表层沉积物再悬浮增加了海水的浑浊度,减少了透光度,这必然影响浮游植物的光合作用,进而影响初级生产力的大小,即减少了无机碳向有机碳的转化;另一方面,沉积物的再悬浮使已埋藏碳再次进入水体,促进了沉积物碳向水体转移。这些将是今后沉积物中碳循环研究的重点。

三、沉积物中碳的早期成岩作用

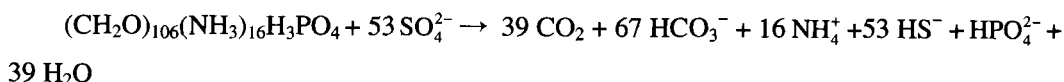
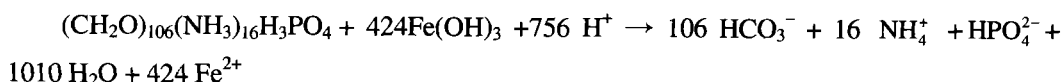
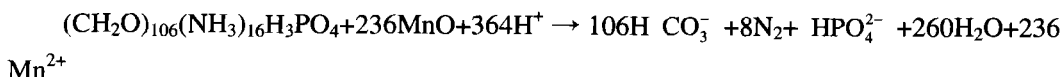
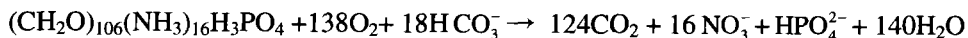
沉积物中的碳从它被埋藏的那一刻起,就开始了其矿化过程,即早期成岩作用,主

要包括有机碳的降解和无机碳的溶解与析出。

在从水体向沉积物沉积的过程中, 大部分有机质在细菌的氧化作用下迅速返回水体, 只有一小部分到达海底, 随沉积物被埋藏的有机碳约占初级生产力的 3.5%, 埋藏速度约为 $0.5\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, CaCO_3 到达海底的多少取决于其上覆水体的饱和程度, 到达海底的有机碳和无机碳只有很少的一部分被埋藏保存下来, 并真正从海洋中分离出来, 对长期碳的减少有贡献。除极少数例外, 有机碳含量随埋藏深度逐渐减少, 无机碳的浓度仅仅在沉积物水界面以下稍微降低, 而后又随着深度而增加(孙云明等, 2001, 2002)。有机碳的降解速率变化范围较大, 从数周到百万年, 至少有 70% 的有机质在沉积物上层约 1~2cm 范围内降解。

有机质的矿化过程包括需氧和厌氧两个过程, 与氧、硝酸盐、金属氧化物和硫酸盐等最终接受电子的物质的利用有关。矿化速率与沉积速率、生物扰动、沉积物中有机质的组成以及较低级的氧化物有关。沉积物的总矿化率可以用氧、硝酸盐、硫酸盐通过沉积物-水界面的通量总和来表示。硫酸盐的还原速率与硝酸盐和氧通量相比明显较低, Fe 硫化物的积累速率和 Fe、Mn 的还原通量一样, 因此有机碳的矿化速率可以用氧和硫酸盐进入沉积物的通量总和来表示。碳的矿化速率也可以用代谢物通量包括总 CO_2 和可溶的活性磷酸盐(SRP)或沉积物中有机质的埋藏速率来表示。

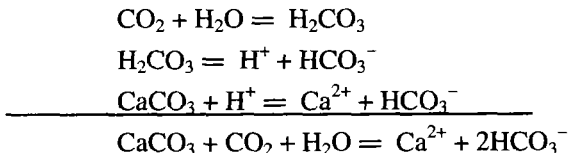
加拿大 CJGOFS 计划(Mucci *et al.*, 2000)计算出加拿大东部 Gulf 地区的有机碳的埋藏速率为 $0.74\sim 1.44\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 氧化速率为 $2.73\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 大陆边缘有机碳的矿化速率在 $1.6\sim 4.23\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。陈绍勇(1992)研究了湄洲湾沉积物有机碳的化学成岩过程, 有机碳含量随深度的增加而减少, 表现出有机碳的分解作用, 有机碳的分解速率常数为 $6.4 \times 10^{-8}/\text{s}$ 。Hyacinthe 等(2001)研究认为有机碳的矿化改变了沉积颗粒和空隙水中初始矿化和化学过程, 决定了氧化还原物质的底部循环和沉积物中有机质的命运, 早期的矿化过程由生物活动驱动。有机质按以下顺序被氧化: 氧的浓度在沉积物表面以下迅速减少, 而 NO_3^- 的浓度在含氧层有所增加, 在含氧层下又不断降低, 随着氧和 NO_3^- 的消耗, 氧化锰含量降低, 而溶解锰增加, 在向深处是溶解铁的增加, 全硫的含量随深度增加。可以用沉积物中的“活性铁”来反映沉积物的氧化还原环境(李学刚等, 2003)。在沉积物水界面下氧先被还原, 接着是 NO_3^- 和铁锰被还原, 然后是硫酸盐的还原。



有机质在沉积物的最上层可以被 O_2 和 NO_3^- 氧化产生 CO_2 , 导致酸度降低, 使 CaCO_3 溶解, 在较深层缺氧的环境中有机质可被 Fe、Mn 氧化物、硫酸盐氧化, 使碱度增加,

导致 CaCO_3 的沉淀。

无机碳在沉积物中存在如下平衡：



当 CO_2 在光合作用中被消耗, pH 增加, 水中碳的饱和程度增加, 导致 CaCO_3 的沉淀; 反之, 有机质氧化产生 CO_2 , pH 降低, 将导致 CaCO_3 的溶解。 CaCO_3 溶解的指示物是沉积物-水界面的间隙水中的 Ca 的浓度, 这种溶解也能导致总碱度和 CaCO_3 碱度的增加。

科学家们通过对南极地区 Maxwell 湾的碳酸钙和有机碳关系的研究表明, 该海湾下层的 CaCO_3 含量比上层的高, 这是由于在沉积的早期 CaCO_3 发生了溶解, 同时低 CaCO_3 含量对应于较高的 TOC 含量, 这也说明较高的 TOC 含量在 CaCO_3 的溶解中起着重要的作用。有机质在生物的降解作用下产生 CO_2 , 使间隙水中的 CO_2 浓度增高, 促进了 CaCO_3 的溶解(Li *et al.*, 2002)。Huber 等(2000)认为到达海底的有机碳和无机碳的克分子比值对碳酸盐的溶解起着很重要的作用, 到达海底的碳酸盐越多越有利于碳酸盐的保存。Adler 等(2001)建立了深海沉积物中的方解石溶解模型, 用来模拟这一复杂的地球化学过程, 揭示了方解石的溶解十分依赖于有机质的氧化过程, pH 的变化将导致 CaCO_3 的溶解。

在南沙珊瑚礁区的研究则从生物与非生物体系两个侧面对其碳循环进行了探讨(赵卫东等, 2002)。研究表明, 无机碳是珊瑚礁生态系中各类样品中碳的主要存在形式, 总碳的收支主要受到溶解平衡与钙化作用的控制。有机碳在珊瑚礁潟湖中具有很高的循环效率, 潟湖中垂直转移的颗粒有机碳有 93% 以上在进入沉积物之前被释放, 其中生物碎屑的颗粒有机碳释放率约为 99%。以 CaCO_3 为主的碳酸盐是碳垂直转移的主要形式, 而有机态的氮和磷则是潟湖和礁坪外的主要垂直转移形式, 人为活动和因底层碎屑矿物再悬浮而导致的稀释作用使无机磷成为珊瑚礁某些站位磷垂直转移的主要形式。生物对有机营养盐直接再利用的效率直接影响到该营养盐在珊瑚礁生态系中的转移形式, 生物生产过程与动力、地貌等因素的综合作用决定了珊瑚礁潟湖内、外生源要素垂直转移的形态及过程。很显然, 珊瑚礁生态系的碳循环过程与陆架边缘海有明显不同(Song, 1998, 2001)。

Henrich 等(2002)利用碳酸盐保存记录重建了过去 3 Ma 以来 North Atlantic Deep Water(NADW)的生产力。在北半球冰期开始以前, 北大西洋碳酸盐保存良好, 表明支持晚上新世 NADW 建造为超级输送者的模型。碳酸盐记录保存不好是因为: ①表层水中低的生产力; ②稳定冰层下深层水的缓慢交换; ③高密度卤水的碳酸盐侵蚀。在过去 1.2 Ma 碳酸盐记录反映了主要全球事件(如中新世全球变冷事件)。

海洋沉积物中碳的早期成岩作用应侧重沉积物中碳酸盐与古气候的关系、有机碳的降解与水体碳循环的关系以及碳的矿化进程的时间序列等。

四、结 语

近年来, 科学家们对海洋沉积物及与其相连的水体、生物种群中碳循环过程进

行了大量的研究,尤以在 JGOFS 的 10 余年研究中取得的成果众多,海洋沉积物中碳循环包括:①河流输入、海洋自生和大气输入使碳进入海洋,经溶解-沉淀-生物作用-动力运移使碳发生系列反应,海水中的无机碳经过光合作用、造礁作用等生命过程转化为有机碳和无机碳颗粒(如动、植物的遗体和骨骼),这些颗粒经过一系列生物地球化学过程沉积到海底;②沉积物中发生一系列的早期成岩作用,有机碳被氧化后将释放出 CO_2 ,这些 CO_2 将扩散到间隙水,进而扩散到海水;随着 CO_2 的产生,沉积物中的酸碱平衡和物质平衡均被打破,可发生部分碳酸盐溶解,释放出 CO_2 到水体,也可能是水体中的碳酸盐发生沉淀,使碳由水体转移到沉积物,碳进入新一轮的循环。

海洋沉积物中含有的碳占整个地球碳储量的 25%,占海洋总碳的 91%,如此巨量的碳在海洋碳循环乃至全球碳循环中肯定起着至关重要的作用,碳循环研究进行到今天,尽管已获得了重要进展,但海洋沉积物在碳循环中起什么作用、起多大作用等仍是科学家们今后研究的重点课题。

参 考 文 献

- 孙云明、宋金明, 2001. 海洋沉积物-海水界面附近氮、磷、硅的生物地球化学. 地质论评, **47**(5): 527~534
- 孙云明、宋金明, 2002. 中国近海沉积物在生源要素循环中的功能. 海洋环境科学, **21**(1): 26~33
- 李学刚、吕晓霞、孙云明等, 2003. 渤海沉积物中的“活性铁”与其氧化还原环境的关系. 海洋环境科学, **22**(1): 20~24
- 宋金明, 1997. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京: 海洋出版社. 1~222
- 宋金明, 2000a. 中国的海洋化学. 北京: 海洋出版社. 1~210
- 宋金明, 2000b. 海洋沉积物中的生物种群在生源物质循环中的功能. 海洋科学, **24**(4): 22~26
- 宋金明, 2003. 中国近海生物地球化学. 济南: 山东科技出版社
- 陈绍勇, 1992. 湄洲湾沉积物有机碳、铁和锰的化学成岩过程. 热带海洋, **11**(3): 24~28
- 杨作升、范德江、郭志刚等, 2002. 海陆架北部泥质区表层沉积物碳酸盐粒极分布与物源分析. 沉积学报, **20**(1): 1~6
- 洪华生、郭劳动, 1991. 台湾海峡南部碳循环的初步研究. 见: 闽南-台湾浅滩渔场上升流区生态系研究. 北京: 科学出版社. 231~239
- 赵卫东、宋金明、李鹏程等, 2002. 南沙渚碧礁碳、氮和磷的垂直转移过程. 自然科学进展, **12**(2): 212~214
- 郭志刚、杨作升、曲艳慧等, 1999. 东海中陆架泥质区及其周边表层沉积物碳的分布与固碳能力的研究. 海洋与湖沼, **30**(4), 421~426
- 唐启升、苏纪兰, 2001. 海洋生态系统动力学研究与海洋生物资源可持续利用. 地球科学进展, **16**(1): 5~11
- 袁华茂、吕晓霞、李学刚等, 2003. 自然粒度下渤海沉积物中有机碳的地球化学特征. 环境化学, **22**(2): 115~120
- 韩洁、张志南、于子山, 2001. 菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*)对潮间带水层-沉积物界面颗粒通量影响的研究. 青岛海洋大学学报, **31**(5): 723~729
- 雷坤、杨作升、郭志刚, 2001. 东海陆架北部泥质区悬浮体的絮凝沉积作用. 海洋与湖沼, **32**(3): 288~295
- 薛健宏、杨逸萍, 2000. 9810 号台风过程厦门近岸海域 POC 的变化特征. 台湾海峡, **19**(3): 269~275
- Adler M, Hensen C, Wenzhofer F *et al.*, 2001. Modeling of calcite dissolution by oxic respiration in supralysoclineal deep-sea sediment. *Marine Geology*, **177**: 167~189
- Alfred N N, Marcel C H, 1999. Burial rates of organic matter along the eastern Canadian margin and stable isotope constraints on its origin and diagenetic evolution. *Marine Geology*, **160**: 251~270
- Anadon R, Estrada M, 2002. The FRUELA cruises a carbon flux study in productive areas of the Antarctic Peninsula (December 1995-February 1996). *Deep-sea Res. II*, **49**: 567~583
- Babu C P, Brumsack H J, Schnetger B, 1999. Distribution of organic carbon in surface sediments along the eastern Arabian Sea: a revisit. *Marine Geology*, **162**: 91~103
- Bates N R, 2001. Interannual variability of oceanic CO_2 and biogeochemical properties in the Western North Atlantic subtropical gyre. *Deep-Sea Res. II*, **48**(8~9): 1507~1528

- Battle M, Bender M L, Tans P P, *et al.*, 2000. Global carbon sinks and their variability inferred from atmospheric O₂ and $\delta^{13}\text{C}$. *Science*, **287**:2467~2470
- Bayhan E, Ergin M, 2001. Sedimentology and mineralogy of surficial bottom deposits from the Aegean-Canakkale, Marmara transition(Eastern Mediterranean):effects of marine and terrestrial factors. *Marine Geology*, **175**: 297~315
- Bhushan R, Dutta K, Somayajulu B L, 2001. Concentration and burial fluxes of organic and inorganic carbon on the eastern margins of the Arabian Sea. *Marine Geology*, **178**: 95~113
- Blackburn T H, Lund B A, Krom M D, 1988. C-and N-mineralization in the sediments of earthen marine fishponds. *Marine Ecology -Progress Series*, **44**: 221~227
- Cloern J E, Canuel E A, Harris D, 2002. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography*, **47**(3): 713~729
- Eckelmann W R, Broecker W S *et al.*, 1962. Implication of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **46**: 699~704
- Helmke J P, Bauch H A, 2001. Glacial-interglacial relationship between carbonate components and sediment reflectance in the North Atlantic. *Geo-marine Letter*, **21**: 16~22
- Henrich R, Bauman K H, Huber R *et al.*, 2002. Carbonate preservation records of the past 3 Myr in the North Atlantic implication for the history of NADW production. *Marine Geology*, **184**: 17~39
- Huber R, Meggers H, Baumann K H *et al.*, 2000. Recent and Pleistocene carbonate dissolution in sediments of the Norwegian Greenland Sea. *Marine Geology*, **165**: 123~136
- Hulth S P, Hall O J, Henry Blackburn *et al.*, 1996. Arctic sediments(svalbard): Pore water and solid phase distributions of C, N, P and Si. *Polar Biol*, **16**: 447~462
- Hyacinthe C, Anschutz P, Carbonel *et al.*, 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology*, **177**: 111~128
- Isla E, Palanques A, Alva V *et al.*, 2001. Fluxes and composition of settling particles during Summer in an Antarctic shallow bay of Livingston Island, South Shetlands. *Polar Biol*, **24**: 670~676
- Isla E, masque P, Palanques A *et al.*, 2002. Sediment accumulation rate and carbon bureal in the bottom sediment in a high productivity area: Gerlanche strait (Antarctica). *Deep-Sea Res. II*, **49**: 3275~3287
- Li B H, Yoon H, Park B, 2000. Foraminiferal assemblages and CaCO₃ dissolution since the last deglaciation in the Maxwell Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Geology*, **169**: 239~257
- Mucci A, Sundby B, Gehlen M *et al.*, 2000. The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study. *Deep-sea Res. II*, **47**: 733~760
- Mueller L T, Bauch H A, 2000. Changes in the deposition of terrestrial organic matter on the Laptev Sea Shelf during the Holocene evidence from stable carbon isotope. *Int J. Earth Science*, **89**:563~568
- Naidu A S, Cooper L W, Fjanney B P *et al.*, 2000. Organic carbon isotope ratio($\delta^{13}\text{C}$) of Arctic Amerasian Continental shelf sediments. *Int J. Earth Science*, **89**: 522~532
- Palanques A, Isla E, Puig P *et al.*, 2002. Annual evolution of downward particle fluxes in the Western Bransfield strait (Antarctica) during the FRUELA project. *Deep-sea Res. II*, **49**:903~920
- Park R, Epstein S, 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **21**: 110~126
- Poremba K, Tillmann U, Hesse K J, 1999. Tidal impact on planktonic primary and bacterial production in the German Waddwd Sea. *Helgol Mar. Res.*, **53**: 19~27
- Schlunz B, Schneider R R, 2000. Transport of terrestrial organic carbon to the ocean by rivers: re-estimating flux and burial rates. *Int J. Earth Science*, **88**:599~606
- Song Jinming, Li Pengcheng, 1998. Vertical transferring process of rare elements in coral reef lagoons of Nansha Islands, South China Sea. *Science in China (Series D)*, **41**(1): 42~48
- Song Jinming, 2001. Transferable phosphorus on sediments of the Huanghe River estuary's adjacent waters. *Chin.J.Oceanol. Limnol*, **19**(1):81~86
- Song Jinming, Ma Hongbo, Lü Xiaoxia, 2002. Nitrogen forms and decomposition of organic carbon in the south Bohai Sea core sediments. *Acta Oceanologica Sinica*, **21**(1): 125~133
- Thamban M, Purnachandra V, Raju S V, 1997. Controls on organic carbon distribution in sediments from the eastern Arabian ea Margin. *Geo-Marine letter*, **17**: 220~227
- Wu J P, Calvert S E, Wong C S, 1999. Carbon and Nitrogen Isotope in Sedimenting Particulate Organic Matter at an Upwelling

Site off Vancouver Island. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **48**:193~203

Yoshimizu C, Yoshida T, 2001. Effects of zooplankton on the sinking flux of organic in lake Biwa. *Limnology*, **2**: 37~43

Sources, Removal and Transformation of Carbon in Marine Sediments^{*}

LI Xuegang^{1,2} SONG Jinming¹

(1 *Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Science, Qingdao 266071*)

(2 *The Graduate School, The Chinese Academy of Science, Beijing 100039*)

Abstract

As the main source and sink of global carbon, marine sediments play an important role in the marine carbon cycle. This paper reviews the progress of recent years research on the marine carbon cycling in marine sediments. The main forms of carbon in marine sediments are organic carbon and inorganic carbon, which come mainly from river transport, marine autogenesis and atmosphere settlement. The ratios of C/N and $\delta^{13}\text{C}$ could be used to determine the carbon origin. The dissolved carbon in seawater could be converted to particulate carbon through biological process, such as photosynthesis, and reef building process. Ninety percent of particulate carbon participating in the carbon recycling process are released in the settling process; less than 10% are deposited on the bottom sediments, still less are imbedded. Early diagenesis occurs after carbon is transported to sediments from seawater. Organic carbon is oxidized by oxygen, nitrate, oxides of Fe and Mn, sulfate, then finally become CO_2 and other products. CO_2 could cause change of the pH value in sediments, and then destroy the balance of carbonate, and result in dissolution or precipitation of carbonate. Carbon may be transferred into seawater and take part in the recycling process, wherein biological processes play an important role. The complex biogeochemistry processes in the compound system of sediment and seawater control the carbon cycle in marine sediments.

^{*} Contribution No.4589 from Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences